

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6259456号  
(P6259456)

(45) 発行日 平成30年1月10日(2018.1.10)

(24) 登録日 平成29年12月15日(2017.12.15)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 1 B 25/24

(2006.01)

C O 1 B 25/24

B O 1 J 31/02

(2006.01)

B O 1 J 31/02

C O 9 K 5/16

(2006.01)

C O 9 K 5/16

1 O 3 M

請求項の数 18 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-523563 (P2015-523563)  
 (86) (22) 出願日 平成25年7月26日 (2013.7.26)  
 (65) 公表番号 特表2015-529710 (P2015-529710A)  
 (43) 公表日 平成27年10月8日 (2015.10.8)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2013/065789  
 (87) 國際公開番号 WO2014/016405  
 (87) 國際公開日 平成26年1月30日 (2014.1.30)  
 審査請求日 平成28年7月13日 (2016.7.13)  
 (31) 優先権主張番号 1213266.8  
 (32) 優先日 平成24年7月26日 (2012.7.26)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 513190003  
 テクノロジー フォー リニューアブル  
 エナジー システムズ (ティエフアールイ  
 一エス) ビーヴィビーエー  
 ベルギー, ベー2018 アントウェルペ  
 ン, レンブラントストラート 27  
 (73) 特許権者 513190014  
 ウニベルシティト ヘント  
 ベルギー, ベー9000 ヘント, エステ  
 一, ピーテルスニーウストラート 25  
 (74) 代理人 100088904  
 弁理士 庄司 隆  
 (74) 代理人 100124453  
 弁理士 資延 由利子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】膜、共沸成分及び触媒成分

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸性触媒の第1のファミリー；無機触媒又は金属触媒の第2のファミリーであって、金属有機構造体を触媒として含有する、無機触媒又は金属触媒の第2のファミリー；又はそれらの組合せからなる群から選択される、1つ又は複数の触媒を使用することによって、無機オキソ酸化合物と水との可逆性反応の平衡を、前記無機オキソ酸化合物のより高い濃度へ及び／又は前記無機オキソ酸化合物のポリ無機オキソ酸化合物（ポリマー）の生成へと向ける方法。

## 【請求項 2】

前記1つ又は複数の触媒が、酸性触媒である、ルイス酸として作用して、重縮合反応を促進させる酸性触媒からなる、請求項1に記載の方法。 10

## 【請求項 3】

前記1つ又は複数の触媒が、金属触媒及び／又は無機触媒、又はそれらの組合せからなる群から選択され、任意に、前記触媒を、担体としてのゼオライト上に添加する、請求項1に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記触媒が、触媒として金属有機構造体からなる群から選択される、請求項3に記載の方法。

## 【請求項 5】

前記触媒が、硫酸及びスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸のよう 20

な酸；スカンジウム(III)トリフレート、インジウムトリフレート(ルイス酸を含有するランタニド塩及びランタニド)、AlCl<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、リン、ヒ素、及びアンチモンの五ハロゲン化物のようなルイス酸；ホスファジン及びオルガノホスファジン；ホスファゼン及びポリホスファゼン；スルホン化超分岐ポリマー及びチオール促進剤；酸性ゼオライト、金属ドープゼオライト、塩基性ゼオライト等；又はそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載の方法。

**【請求項6】**

前記触媒が、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>のような金属酸化物M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>；オルガノポリシロキサン重縮合触媒の塩を含む、オルガノポリシロキサン重縮合触媒；又はそれらの組合せからなる群から選択される、請求項4に記載の方法。 10

**【請求項7】**

前記無機オキソ酸化合物がリン酸であり、前記ポリ無機オキソ酸化合物がポリリン酸である、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項8】**

共沸混合物を用いた反応溶液からの水の除去を更に含み、該共沸混合物の成分が、0bar～10barの反応圧力に曝される場合、25～150の沸点を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項9】**

前記水の除去が異相共沸混合物によって実現され、該異相共沸混合物の成分が、0bar～10barの反応圧力に曝される場合、25～150の沸点を有する、請求項8に記載の方法。 20

**【請求項10】**

前記水を、親水性膜を用いた膜分離によって前記共沸混合物から更に分離する、請求項8又は9に記載の方法。

**【請求項11】**

前記水を、重力分離によって前記共沸混合物から更に分離する、請求項8又は9に記載の方法。

**【請求項12】**

加水分解反応において前記ポリマーと混合して、前記ポリマー縮合生成物から熱エネルギーを放出させる前に、反応溶液から除去される水を再加熱及び再蒸発させる工程を更に含む、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。 30

**【請求項13】**

更なるプロセス改良成分を、高信頼性を伴って何年間も連続して該プロセスを実行させる可逆縮合反応に使用し、該更なるプロセス改良成分が、水の腐食に関する阻害剤である、ポリ無機オキソ酸混合物及び/又はそれらの塩；膜用のスケール生成防止剤；内部機器材料に使用されるプレトリートメント被膜剤；防汚剤；又はそれらの組合せから選択される、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項14】**

前記プロセス改良成分が、

a . ベンゾトリアゾール、トルトリアゾール及びその他多数となるアゾール基と組み合わせた芳香環構造であることによって代表される、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ペンタゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール及びイソチアゾールで代表される官能性アゾール基含有特殊材料、 40

b . ピリジン、ピリミジンのような複素環式芳香環化合物、

c . メルカプタン(チオール)、

d . エタノールアミン、アニリン、メラミンで代表される脂肪族又は芳香族アミン、

e . ホウ酸、ホウ酸塩及びホウ酸エステル、

f . スルホン酸及びその塩(スルホネート)及び/又はそのポリマー、

g . 安息香酸、ポリアクリル酸で代表されるカルボン酸及びポリカルボン酸、

h . アルデヒドを含有する有機膜、

- i . 無機膜、
- j . 炭化チタン ( TiC ) 、炭化タングステン ( WC ) ) で代表される炭化物、
- k . ホスホン酸含有有機系、ニトリト系、
- l . キレート剤、
- m . その他の錯体、
- n . ホスホノ酢酸、メルカプトベンゾチアゾール、2 - ホスホノブタン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸 ( PBT A ) で代表されるポリカルボン酸とリン酸の組合せ、ヒドロキシホスホノ酢酸又は多価アルコールリン酸エステル ( PAPE ) で代表される有機リン酸エステル、2 - メルカプトベンズイミダゾール、ノルフロキサシン、シプロフロキサシンで代表される上記 a ) 、 b ) 、 c ) 、 d ) 、 e ) 、 f ) 、 g ) 、 h ) 、 i ) 、 j ) 、 k ) 、 l ) 、 m ) の組合せ、

から選択される、請求項 13 に記載の方法。

**【請求項 15】**

ポリ無機オキソ酸混合物で代表される水の腐食に関する前記阻害剤が、( ポリ ) リン酸混合物で代表される水の腐食に関する阻害剤である、請求項 14 に記載の方法。

**【請求項 16】**

リン酸及び / 又はポリリン酸 ( PA ) で代表される無機オキソ酸化合物の製造における、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法の使用。

**【請求項 17】**

ポリリン酸 ( PA ) で代表されるポリ無機オキソ酸化合物の製造における、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法の使用。

**【請求項 18】**

無機オキソ酸化合物の可逆縮合反応 ( 1 ) の平衡を、ポリ無機オキソ酸化合物 ( ポリマー ) の生成へと向ける方法における ; 又はポリ無機オキソ酸化合物の製造における、請求項 1 ~ 17 のいずれか一に記載の成分の各々の使用。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は概して、例えば国際出願 PCT / EP 2012 / 051025 号に記載されているような、無機オキソ酸化合物という名称でも呼ばれる、無機オキソ酸及び / 又はその塩による可逆縮合反応を用いて、熱エネルギーの貯蔵方法又はヒートポンプ法を改良する、すなわち、外部熱源からの熱エネルギーを増大させるという新たな知見に関するものである。

**【0002】**

したがって、本発明は、上記の改良法に使用される新たな成分、及び、ポリリン酸のような縮合生成物の製品の製造又はリン酸のような加水分解生成物の製造における使用を含む、上述の方法における新たな成分の使用を提供するものである。

**【背景技術】**

**【0003】**

上で既に述べたように、本出願は、例えばポリ無機オキソ酸化合物 ( ポリマー ) としてポリリン酸の生成を伴うような、また上記の PCT 出願に記載されているような、無機オキソ酸化合物、とりわけ無機リンオキソ酸化合物、及び / 又はその塩の可逆縮合反応に基づいて、熱エネルギーの回収方法又は貯蔵方法を改良するという新たな知見に関するものである。

**【0004】**

かかる反応は基本的に二段階からなり ( 以下のスキーム 1 を参照 ) 、第一段階 ( 1 ) で、ポリ無機オキソ酸化合物 ( ポリマー ) の生成及び水の脱離を伴う縮合反応によって、熱源の熱エネルギーを貯蔵し、第二段階 ( 2 ) で、水の付加及び無機オキソ酸化合物 ( モノマー ) の脱離による加水分解 ( hydrolyzation ) 反応によって、熱エネルギーを上記ポリマー縮合生成物から放出させる。

10

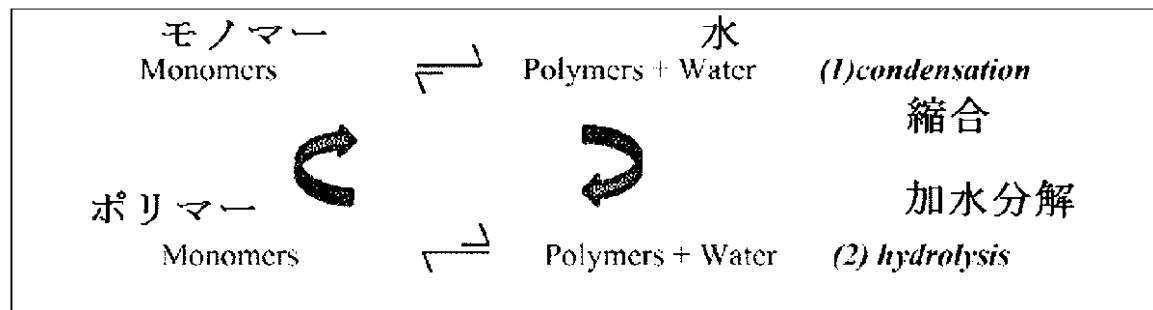
20

30

40

50

## 【化1】



10

## 【0005】

実験により求められるように、例えば純粋な(ポリ)リン酸についての上記の縮合又は重合反応スキームは、約100℃を超える温度の熱エネルギー源を伴って作用する。しかしながら、80℃～100℃の膨大な廃熱に起因するより低い温度の廃熱(余熱(rest heat)とも称される)、並びに、50℃～100℃、典型的には60℃～80℃の余熱を排出しながら作動する、例えば、原子力発電所、石炭発電所、ガス発電所及び他の発電所の冷却塔からの更に莫大な潜在資源である廃熱を使用することが望ましいと考えられる。したがって、本発明の課題は、上述の縮合反応を改良する、すなわち、より低温の廃熱で縮合反応を実現可能とするとともに、市場に広く受け入れられるために、生産ユニットを、より速い反応及び工程段階を伴う、可能な限りコンパクトかつ経済的に魅力的なものとする方法として用いられる新たな成分を見出すこととした。触媒及び共沸物のおかげで、100℃未満の温度の廃熱レベルでも縮合又は重合反応させ得ることが見出された。代替的に、これらのより低い温度では、重合されないか又は僅かな程度しか重合しないリン酸のような高濃度のオキソ酸化合物と合わせて作用させることも可能である。上記例において、エネルギー貯蔵の可逆性の根拠は、主に溶体化熱、すなわち、水と濃度上昇させた(up concentrated)オキソ酸化合物とを混合させたものから放出される熱にあり、加水分解反応には根拠がほんの部分的にあるか又は実質的ないとされる。

20

## 【0006】

また、この濃縮反応は基本的に二段階からなり(以下のスキーム2を参照)、第一段階(1)で、濃度上昇プロセス及び例えば蒸発による水の放出又は分離によって、熱源の熱エネルギーを貯蔵し、第二段階(2)で、水の添加により発熱性の希釈エネルギーを放出させることによって、熱エネルギーを上記ポリマー縮合生成物又は高濃度のオキソ酸化合物から放出させる。明らかに、濃度変化のこのプロセスにおいても、ポリ無機オキソ酸化合物(ポリマー)の生成及び水の脱離を伴う縮合反応に僅かだが少量の熱エネルギーが依然として使用される場合があり、第二段階では、この一部の熱エネルギーが、無機オキソ酸化合物(モノマー)の発熱性の放出を伴う加水分解反応において放出されると考えられる。

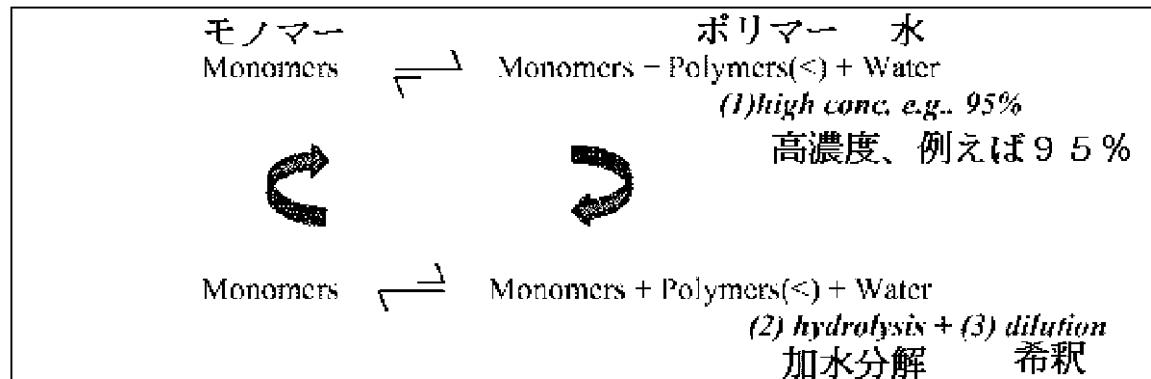
30

## 【0007】

その結果、100℃未満の廃熱レベルで実施される場合、本発明の熱エネルギーの貯蔵方法は、無機オキソ酸化合物の可逆的な濃縮反応及び縮合反応に基づくものであり、第一段階(1)では、熱源の熱エネルギーを、主に濃度上昇プロセスによって、また部分的にポリ無機オキソ酸化合物(ポリマー)の生成及び水の脱離を伴う縮合反応によって貯蔵し、第二段階(2)では、発熱性の希釈反応によって、及び水の付加及び無機オキソ酸化合物(モノマー)の脱離によるポリ無機オキソ酸化合物(ポリマー)の加水分解反応によって、熱エネルギーを上記ポリマー縮合生成物又は高濃度のオキソ酸化合物から放出させる。

40

## 【化2】



## 【0008】

以下で更に規定する新たに見出された成分は、上述の工程段階及び反応を加速させるだけでなく、縮合反応温度を下げ、腐食作用を制御し、無機オキソ酸及び／又はその塩の溶解度を制御し、汚損を制御し、塩又は他の固体物の堆積を制御し、エネルギー効率、及び、上記の国際出願PCT/EP2012/051025号における際に、プロセスを一層経済的に実行するのに必要とされる更に多くの効果を改善するように選ばれ、高い信頼性を伴い、すなわち、何らかの理由による多くの故障、機能障害、動作不能、中断等もなく、数年にわたって継続して顧客ニーズに合わせて調節されるものである。

20

## 【0009】

## 【発明の概要】

## 【0010】

本発明は、下記成分の1つ又は複数の利用が、上述のスキームにおける縮合反応の収率に及び濃度上昇プロセスの効率に対する重要な影響を有するものの、本発明のエネルギー貯蔵方法又はヒートポンプ法の包括的かつ長期間の作業性に影響を及ぼすことなく、方法をより経済的な、すなわち、より早く、よりコンパクト、より安価なものとするという知見に基づくものである。縮合反応の収率を改善するのに使用される成分は、平衡を、より高い濃度及び／又はより高い重合度の無機オキソ酸化合物、例えばポリリン酸へと向けるだけでなく、腐食作用を制御し、無機オキソ酸及び／又はその塩の溶解度を制御し、汚損(fouling)を制御し、塩又は他の固体物の堆積を制御すること等においても有効であることが見出された。

30

## 【0011】

本発明は概して、例えば、反応溶液から反応生成物を除去することによって、又は重縮合反応を促進させる触媒の使用によって、とりわけ、反応生成物の除去及び重縮合反応を促進させる触媒の両方を併用すること等によって、縮合反応の平衡を、より高い濃度及び／又はポリマーの生成へと向ける、1つ又は複数の成分の利用に基づくものである。

40

## 【0012】

本発明の第1の態様では、上述の縮合反応(1)の平衡が、重縮合反応を促進させる1つ又は複数の触媒の使用によって影響を受ける。特定の実施の形態では、上記触媒を、反応溶液から反応生成物を除去する1つ又は複数の手段と組み合わせて、より詳細には、反応溶液から水を除去する方法と組み合わせて、更に詳細には共沸混合物と組み合わせて使用する。

## 【0013】

ポリ無機オキソ酸化合物(ポリマー)へと向かう無機オキソ酸化合物の縮合反応(1)に使用される触媒は、酸性触媒の第1のファミリー；無機触媒又は金属触媒の第2のファミリー、中でも金属有機構造体を触媒として含有する無機触媒又は金属触媒の第2のファミリー；又はそれらの組合せからなる群から選択され、任意に、上記触媒を、担体としてのゼオライト上に添加してもよい。多くの場合、酸反応及び／又は重合反応では、反応を活発にするのに触媒をより酸性とする必要があることが分かっていることから、特定の実

50

施の形態において、使用される触媒は酸性触媒の第1のファミリーから選択される。

#### 【0014】

本明細書において用いる場合、酸性触媒の第1のファミリーとしては、

1. 酸、  
a. 硫酸、及びスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸のような酸、

b. スカンジウム(III)トリフレート(triflate)、インジウムトリフレート(概してルイス酸を含有するランタニド塩及びランタニド)、AlCl<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、リン、ヒ素、及びアンチモンの五ハロゲン化物等(GaCl<sub>3</sub>、InCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>5</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SmCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>のような例)のような純粋(pure)又はシリカ、カーボン若しくはその他の不活性材料上のルイス酸、

2. ホスフィン及びオルガノホスフィン、
3. ホスファゼン及びポリホスファゼン、
4. スルホン化超分岐ポリマー及び/又はチオール促進剤、
5. 酸性ゼオライト、金属ドープゼオライト、塩基性ゼオライト、
6. 塩基錯体、
7. その他、

が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0015】

本明細書において用いる場合、無機触媒及び/又は金属触媒のファミリーとしては、

1. TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>のような酸化金属(oxides)M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>、
2. M<sub>x</sub>L<sub>z</sub>Y<sub>q</sub>O<sub>y</sub>、例えば、オルガノポリシロキサンに関連した米国特許出願公開第2011/0021684号及び米国特許出願公開第2011/004034号に記載のもの、

a. Mが銅、銀、ホウ素、スカンジウム、セリウム、イッテルビウム、ビスマス、モリブデン、ゲルマニウム、ルテニウム、ニッケル、亜鉛(Zink)、鉄、パラジウム、白金、チタン及びマンガンの群から選択される金属であり、

b. Lは、リガンド、例えば、アニオン性、カチオン性、中性リガンド等であり、

c. YはLとは異なったリガンドであり、

d. Oは酸素であり、

e. q及びzは各々独立して0から始まる整数であり、x及びyは各々独立して1から始まる整数である、

3. 2の塩、
4. 金属有機構造体、
5. 他の無機触媒、
6. 他の固体、

が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0016】

以下の実施例から明らかなように、上述の触媒は全て、無機酸及びその塩の重合又は重縮合反応等に、とりわけ、リン酸とポリリン酸と水との重合又は重縮合反応に、異なるものだがプラスの効果を有する。ホスフィン、ホスファゼン及びルイス酸の群から選択される触媒が、重合反応プロセスを活発化させる最も大きな貢献をもたらすことが、本発明者らの実験から分かった。したがって、特定の実施の形態において本発明の方法において使用される触媒は、ホスフィン、ホスファゼン及びルイス酸、更に具体的には、ルイス酸、例えば、スカンジウム(III)トリフレート、インジウムトリフレート(一般にルイス酸を含有するランタニド塩及びランタニド、例えば、SmCl<sub>3</sub>)、AlCl<sub>3</sub>、BF<sub>3</sub>、GaCl<sub>3</sub>、InCl<sub>3</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、SnCl<sub>4</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、SbCl<sub>5</sub>等のリン、ヒ素、及びアンチモンの五ハロゲン化物からなる群から選択される。

#### 【0017】

10

20

30

40

50

別の態様において、縮合反応（スキーム1）及び／又は濃縮反応（スキーム2）の反応平衡は、水を除去することによって、より高い濃度へと及び／又はより多くの高分子材料を生成するように推し進められる。設計及び需要先の温度レベルに応じて、第一段階は、最小の熱注入及び最小の電力消費を要件とする標準的な蒸発法による水の除去とすることができる。このような現行の技術水準の典型的な技法は、流下薄膜法、薄層（被膜）法、ローター薄層（thin rotor layer）法、自然循環型蒸発法、及び強制循環型蒸発法とされるが、限定されない。設計は、利用可能な反応混合物の圧力及び温度に応じてこれらの技法から好ましく選出される。反応混合物及び例えれば比較的高粘性の混合物が低圧又は真空、例えれば40 mbar～100 mbarにある場合には、流下薄膜が蒸発器の表面を全て湿潤するような、管状の熱交換器の場合には管状表面全体が湿潤するように混合物が分布するような、現行の技術水準の分配器に適合する流下薄膜式蒸発器が、最大蒸発表面及び最適な経済的設計をもたらすのに好まれる。この最小限の湿潤フローは、例えばガラス管を用いた熟練者による実験により求めることができ、湿潤していない領域が現れるまでフローを減らすこともできる。

#### 【0018】

別の工程において、上記の水の除去工程に後続するか又は先行するかに関わらず、理想的には、上記共沸混合物の成分の大気中における沸点が低く（ここでは、また更に本件においては、共沸混合物とも称される、オキソ酸と、共沸物と、水とを含有する混合物の有効沸点を記載している）、共沸点が好ましくは25～150、更に良好には50～120、最適には70～100であることを特徴とする共沸混合物によって、水を反応溶液から除去することもできる。共沸混合物を利用する場合、重力分離（gravimetric separation）法を用いて水と、主に有機物及び／又は芳香族の共沸物とを分離するために、共沸濃度が溶解限界を示す異相共沸物と合わせて作用させた場合に、最もエネルギー効率の良い分離が実現することが見出された。均一共沸物系が水を含む場合には、溶解限界を超えることはないので、例えは、蒸留法又は膜分離法又は浸透気化法等における蒸発プロセスによって実現される別の分離工程が必要となる。したがって、本実施の形態の一態様では、オキソ酸化合物の濃度の増加（スキーム2）及び／又は縮合反応（スキーム1）が、蒸発法、上記に規定した共沸混合物、又はそれらの組合せのいずれかを用いて水を除去することによって、より高い濃度及び／又はより多くの高分子材料の生成へと推し進められる。本発明の特定の態様では、平衡が、異相共沸混合物（hetero-azeotropic mixture）を用いて水を除去することによって、より高い濃度及び／又はより多くの高分子材料の生成へと推し進められる。

#### 【0019】

例えは、重縮合反応の効率を向上させるのに使用し得るもので例示されるが、これに限定されない、水との均一共沸成分の一般的な一覧は、酸ハロゲン化物、酸無水物、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタンのようなアルカン、ベンゼン等の芳香族成分（非発がん性（non carcinogenic）芳香族物質が好ましい）、アルケン、ハロゲン化アルキル、アルキン、アミド、アミン、アレン、ハロゲン化アリール、エステル、エーテル、ケトン、ニトリル、フェノール、硫化物、例えはトルエンスルホン酸（T s O H）のようなスルホン酸、チオール、無機酸（塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、フッ化水素、硝酸、ヒドラジン）及びその他多数（many more）である。さらに、アルコール、カルボン酸、過酸化水素及びその他多数を使用してもよいが、これらの共沸物は、特に、言及したプロセスの高温部において、例えはエステルのような他の縮合生成物の生成に起因してマイナスの副作用をもたらすおそれがあるため、本発明の方法においてはあまり好ましくない。

#### 【0020】

したがって、本発明の更なる目的は、無機オキソ酸化合物の上述の縮合反応（スキーム1）の平衡をポリ無機オキソ酸化合物（ポリマー）の生成へと向けるか、又は無機オキソ酸化合物の上述の濃縮反応（スキーム2）の平衡をより高い濃度へと向ける、異相共沸混合物の使用を提供することであり、上記異相共沸混合物の成分は、0 bar～10 barの反応圧力に曝される場合、25～150の沸点を有することを特徴とする。とりわ

10

20

30

40

50

け、上記異相共沸混合物は、0.02 bar ~ 1 barの反応圧力に曝される場合、25 ~ 150 の沸点を有することを特徴とする。列挙した範囲の上述の反応圧力に関わらず、異相共沸混合物(heteroazeotropic)の沸点は、好ましくは25 ~ 100、更に良好には50 ~ 120、最適には、低い廃熱の回収について、60 ~ 100 とする。そのような水との異相共沸物の例としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、n-オクタンベンゼン、シクロヘキセン、トルエン、キシレン(好ましくはm-キシレン)、CCl<sub>4</sub>、テトラクロロエチレン、CS<sub>2</sub>が挙げられるが、これらに限定されない。

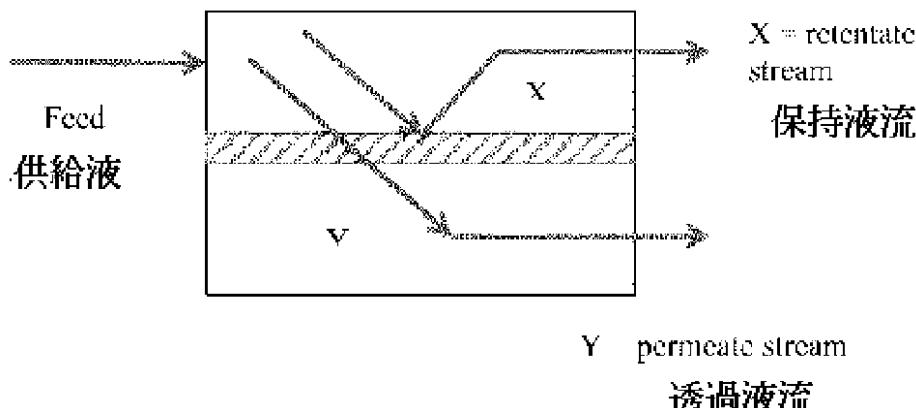
## 【0021】

溶媒を回収しつつ水を分離するために膜を使用することは、上記のPCT出願でも既に取り上げられている。しかし、特有の共沸混合物、とりわけ、反応溶液から水を除去するのに異相共沸混合物を使用する場合には、この異相共沸混合物を、相薄層分離(phase layer separation)及び/又は重力分離等の低エネルギー消費工程によって、反応溶液から除去することができる。このため、特定の実施の形態において、本発明は、無機オキソ酸化合物と水との可逆性反応の平衡を、上記無機オキソ酸化合物のより高い濃度へ及び/又は上記無機オキソ酸化合物のポリ無機オキソ酸化合物(ポリマー)の生成へと向ける、相薄層分離及び/又は重力分離と組み合わせた、とりわけ相薄層分離と組み合わせた、水と組み合わせた異相共沸混合物の使用を提供する。

## 【0022】

上記のPCT出願では、精密濾過及び限外濾過に膜の篩分原理を用いており、また、ナノ濾過及び逆浸透濾過に吸着原理又は拡散原理を用いていた。しかし、ここでは、分離効率の観点及び/又はエネルギーの観点から、とりわけ、親水性膜という名称でも呼ばれる、溶液から水を誘引する膜を、共沸混合物から水を除去するのに使用し得ることが見出された(スキーム3)。膜を通過する水蒸気(vaporous water)と併せて膜が使用される場合、この技法は浸透気化と呼ばれる。浸透気化を、親水性上層、親水性膜構造又は親水性表面のうちいずれかからなる膜と組み合わせることで、無機オキソ酸(複数の場合もあり)及び/又はその塩(複数の場合もあり)を含む溶液から水を除去するような浸透気化プロセスは、膜のより高い拡散効率に起因してはるかに高い濃度上昇性能及び反応性能を有する。

## 【化3】



## 【0023】

本発明の更なる実施の形態では、分離効率の観点及び/又はエネルギーの観点から、縮合反応の水が、共沸混合物から水を除去するような膜分離法(上記参照)に類似する、有機親水性膜分離法又は無機親水性膜分離法によって、非異相共沸混合物から除去され得ることが見出された。

## 【0024】

10

20

30

40

50

このようにして、すなわち、共沸混合物又は反応溶液のいずれかからの直接的な浸透気化を用いて；又は、不均一共沸混合物（heterogeneous azeotropic mixtures）又は異相共沸混合物の場合には反応溶液からの蒸発法と、相薄層分離後の水の回収とを用いて得られる反応水の凝縮によって、加水分解反応において上記凝縮水段階を再利用することが可能となる。凝縮されかつほぼ確実にサブクーリングされているこの回収された水は、加水分解反応においてポリマーと混合させる前に、或る種又はあらゆる種類の利用可能な余熱で、好ましくは25～150に再加熱させてもよい。なお、これは、最大温度の上昇又は加水分解熱の発生工程における熱の発生を実現するために、下記工程において、利用可能な余熱で、回収された水を更に気化させるプロセスの効率にとって過剰なものである。

10

#### 【0025】

液体の水をポリマーと混合させることと、水蒸気をポリマーと混合させることとを比較すると、水蒸気の方が、加水分解工程において消費される反応熱を上回る過剰な凝縮熱（extra condensation heat）に起因してより高い熱の発生を可能とする。このため、本発明の一方法では、縮合反応又は濃度上昇反応において回収される水を、加水分解反応においてポリマー又は濃縮無機オキソ酸化合物と混合する前に、利用可能な余熱で再加熱して、好ましくは気化させる。

#### 【0026】

したがって、本発明の第2の目的は、無機オキソ酸化合物の上述の縮合反応（1）の平衡を、反応溶液から水を除去することによってポリ無機オキソ酸化合物（ポリマー）の生成へと向けるような、親水性膜、すなわち透過液を水とする膜の使用を提供することである。使用される膜の例は例えば、親水性上層、親水性膜構造又は親水性表面のいずれかの親水特性によって誘引される水、蒸気又は液体を通過させる、シリカ膜、ゼオライト膜、MOF（金属有機構造体）膜、セラミック膜、金属膜、PVA（ポリビニルアルコール）膜、ポリイミド膜、ポリアミド膜、アクリロニトリルポリマーをベースとする膜又はそれらの変形態、及び多数の金属膜、無機膜、有機膜、又はそれらの組合せを含むが、これらに限定されず、また上記膜は、無機オキソ酸化合物を保持液流として保持する（スキーム3）。例えば純粋な有機膜のように膜表面が親水特性を有しない場合には、膜に親水性層を付加することによって、例えばPVA層で膜を改質させる。親水性層を付加することにより又は表面を親水性とすることにより、水に関する膜の拡散特性が向上したことが見出される。

20

#### 【0027】

上記で簡潔に取り扱ったように、親水性膜分離法の利用は、無機オキソ酸化合物と水との可逆性反応の平衡を左右するのに非異相共沸混合物（上記では均一共沸物系とも称される）を使用する場合に好ましく適用される。以下の実施例から明らかなように、かかる組合せを用いて、平衡を、上記に述べた異相共沸混合物で見られるものと同程度に、上記無機オキソ酸化合物のより高い濃度へ及び／又は上記無機オキソ酸化合物のポリ無機オキソ酸化合物（ポリマー）の生成へと向ける。このため、更なる実施の形態において、本発明は、無機オキソ酸化合物と水との可逆性反応の平衡を、上記無機オキソ酸化合物のより高い濃度へ及び／又は上記無機オキソ酸化合物のポリ無機オキソ酸化合物（ポリマー）の生成へと向ける、有機親水性膜分離法又は無機親水性膜分離法と組み合わせた、とりわけ、有機構造化膜上のポリビニルアルコール（PVA）又はポリイミドと組み合わせた、水と合わせた非異相共沸混合物の使用を提供する。例えばPVA又はポリイミドのような幾つかの膜が酸への曝露に高い反応性を有することから、膜の親水特性を低下又は更には消失させないために、適切な温度制御が必要とされる。例えば、除去された水と共に沸物とを含有する別個の気相を用いて作用させることによって、オキソ酸と膜構造との直接的な接触を避けることができ、そのようにすることによって、使用した膜の寿命をより長くすることが実現され得る。上記理由から、各膜の実プロセス環境における劣化試験又は耐薬品性試験は、設置する前に実行する必要がある。このため、本発明の一実施の形態では、上述の親水性膜分離法を、除去された水と共に沸物とを含有する別個の気相を膜上に供給する浸

30

40

50

透気化と併用する。

【0028】

本発明の別の実施の形態では、更なる成分を、高信頼性を伴い、すなわち、多くの故障、機能障害、動作不能、中断等もなく、何年間も連続してプロセスを実行させる、無機オキソ酸化合物の可逆縮合反応に使用する。反応溶液内において、かかる更なる成分は、水の腐食に関する阻害剤、すなわちポリ無機オキソ酸混合物及び／又はそれらの塩；塩基、酸及び／又はその塩を含有する、金属機器のプレトリートメント被膜剤 (pretreatment filming)；膜用のスケール生成防止剤 (anti-scalants)；又は防汚剤 (anti-foulants)、例えば、限定するものではないが水酸化マグネシウムのような水酸化物 (hydroxides)、亜硝酸ナトリウム、オルガノホスフィン、又はそれらの組合せからなるものとすること 10 ができる。

【0029】

このため、更なる態様では、水の腐食に関する阻害剤、すなわちポリ無機オキソ酸混合物を用いて上述の縮合反応を補ってもよい。このような阻害剤は、

a . ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ペンタゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール (thiazoles) 及びイソチアゾールのような官能性アゾール基 (functional azol group) 含有特殊材料 (例えば、ベンゾトリアゾール、トルトリアゾール及びその他多数となるアゾール基 (group) と組み合わせた芳香環構造である)、

b . ピリジン、ピリミジンのような複素環式芳香環化合物、

c . メルカプタン (チオール)、

d . エタノールアミン、アニリン、メラミン等のような脂肪族又は芳香族アミン、

e . ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル、

f . スルホン酸及びその塩 (スルホネート) 及び／又はそのポリマー、

g . 例えば、安息香酸、ポリアクリル酸のようなカルボン酸 (Carboxylic acids) 及びポリカルボン酸、

h . 例えばアルデヒドを含有する有機膜、

i . 例えば、Mg 等を含有している無機膜、

j . 炭化チタン (TiC)、炭化タンゲステン (WC) で代表される炭化物、

k . ホスホン酸含有有機系、ニトリト系、

l . キレート剤、

m . その他の錯体、

n . TaO 等のような酸化金属 (Metal oxides)、

o . 例えば、ホスホノ酢酸、メルカプトベンゾチアゾール、ポリカルボン酸とリン酸の組合せ (2 - ホスホノブタン - 1 , 2 , 4 - トリカルボン酸 (PBTA))、ヒドロキシホスホノ (phosphono) 酢酸又は多価アルコールリン酸エステル (PAPE) のような有機リン酸エステル、2 - メルカプトベンズイミダゾール、ノルフロキサシン、シプロフロキサシンのような a )、b )、c )、d )、e )、f )、g )、h )、i )、j )、k )、l )、m ) の組合せ、

からなる群から選択されることが好ましい。

【発明を実施するための形態】

【実施例】

【0030】

実施例 1 触媒試験についての実験手順及び知見：

ラボ実験の手順では、ルイス酸の添加によって、ポリリン酸へのリン酸の重合が著しく活性化したことが立証された。例示的な実施形態として、本発明者ら等は、リン酸と水との重合に対する、ルイス酸のインジウムトリフレートの効果を試験した。

【0031】

この実験の圧力は、40 mbar の絶対圧力 (以下、40 mbar とも称する) 及び 100 ~ 150 の温度範囲に設定した。全ての実験について、リン酸と水との開始濃

10

20

30

40

50

度は 75 %とした。次の工程では、温度を実験毎にそれぞれ 80 、 90 、 100 、 110 、 120 、 130 、 140 、 150 で一定に維持し、圧力は  $\pm 40 \text{ mbar}$  で一定に維持し、蒸発及びポリリン酸への重縮合によって水を除去した。1時間後、真空を取り除き加熱することによって各実験を停止させた。最後の工程では、リン酸を NMR で測定して、重合度又はリン酸及び水の % を求めた。各温度で、実験を二度、すなわち、一度は触媒を添加して、一度はいずれの触媒も添加することなく、すなわち空試験 (blanco) を行った。触媒と空試験との 2つの間の濃度上昇の違いを比較して、使用した触媒の有効性を求めた。

#### 【0032】

インジウムトリフレートを用いた試験では、ポリリン酸へのリン酸の重合が、最大 10 %、すなわち、95 % ~ 100 % のリン酸及び水から、96 % ~ 110 % のリン酸及び水へと増加した。

#### 【0033】

異なるものだがプラスの効果を有する上述の各触媒を用いて、例えば 1 % ~ 10 % 濃度を増加させるためポリリン酸の生成を伴うリン酸について、無機酸及びその塩の重合又は重縮合反応に関して実験を繰り返した。ホスフィン、ホスファゼン及びまたルイス酸が、濃度上昇及び重合反応プロセスに対する最も大きな貢献、すなわちリン酸の場合 5 % ~ 10 % の濃度増加をもたらすことが、本発明者らの実験から分かった。

#### 【0034】

#### 実施例 2 異相共沸混合物についての実験手順及び知見

20

触媒についての手順と同様に、空実験（すなわち所与の異相共沸物の非存在下）と対照させて、異相共沸物の効率を試験するための実験を行った。

#### 【0035】

例示的な実験では、m - キシレンを、水と合わせる異相共沸物として使用した。上記実験では、この共沸物を真空条件下（すなわち 800 mbar）<sup>30</sup> 、 80 の温度で使用して、蒸留においてリン酸から水を除去し、その後、相薄層分離、すなわち不均一共沸蒸留を行った。実験によって、800 mbar 及び 80 における空実験による僅か 91 % ~ 92 % と比べ、濃度は 96 % ~ 98 % 以上まで増加した。この実験により、m - キシレンのような異相共沸物が、リン酸と水との混合物からの水の除去又は濃度上昇について大幅な (major) 改善をもたらし、またポリリン酸への重合を可能とすることが立証された。NMR 分光分析による実験に見られるように、ポリリン酸へのリン酸の重合は、およそ 95 % のリン酸濃度から開始する。実験に見られるように、約 95 % ~ 97 % の濃度では、上記ポリマーが主にピロリン酸（ジポリマー (di-polymer) ）となり、より高い濃度については、トリポリマー (tri-) 及びより高次の高分子リン酸が見られた。

#### 【0036】

実験は、空実験と水との他の異相共沸物 (n - ペンタン、n - ヘキサン、n - ヘプタン、イソオクタン、n - オクタンベンゼン、シクロヘキセン、トルエン、m - キシレン、C<sub>14</sub>、テトラクロロエチレン及び CS<sub>2</sub>) を用いて、繰り返した。これらの他の異相共沸物を用いて、同様な結果が得られた。

#### 【0037】

#### 実施例 3 非不均一共沸物を用いた親水性膜についての実験手順及び知見：

40

上述の異相共沸混合物を用いた (hetero azeotropic) 試験手順と同様に、非不均一共沸物シクロヘキサンを、水中におけるリン酸の開始濃度が 75 % である、水とリン酸との混合物に添加した。次の工程では、およそ 1 bar 及び 90 の温度において、生成した共沸混合物の蒸発によりリン酸から水を除去した。上記共沸混合物は、下記工程で気相中に存在し、親水性膜、すなわち PVA / ポリイミド上層を有する有機膜上へと送られ、水は膜を通じて移送された後に、凝縮した。共沸物の残りは凝縮されて、反応溶液へと再度供給される。この手順を少なくとも 1 時間維持した。この試験の後、真空を解放して、25 まで冷却した。次の工程では、リン酸を NMR 分光法により分析した。リン酸混合物と水との濃度がおよそ 96 % ~ 98 % であることが分かった。これは、40 mbar<sup>50</sup>

及び 90 における空実験による僅か 92 % ~ 93 % と比較すべきものである。

【 0038 】

この実験により、シクロヘキサンのような非異相共沸物が、リン酸と水との混合物からの水の除去又は濃度上昇について大幅な改善をもたらし、またポリリン酸への重合を可能とすることが立証された。NMR 分光分析による実験に見られるように、ポリリン酸へのリン酸の重合は、およそ 95 % のリン酸濃度から開始する。

【 0039 】

実験は、空試験と水との他の異相非共沸物（酸ハロゲン化物、酸無水物、シクロヘキサン、n - ヘキサン、n - ヘプタンのようなアルカン、ベンゼンのような芳香族成分、（非発がん性芳香族物質が好ましい）、アルケン、ハロゲン化アルキル、アルキン、アミド、アミン、アレン、ハロゲン化アリール、エステル、エーテル、ケトン、ニトリル、フェノール、硫化物、例えばトルエンスルホン酸（T s O H）のようなスルホン酸、チオール、無機酸（塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、フッ化水素、硝酸、ヒドラジン）及びその他多数）を用いて、繰り返した。これらの他の非異相共沸混合物を用いて、より高い重合度が得られた。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100135208

弁理士 大杉 卓也

(74)代理人 100152319

弁理士 曽我 亜紀

(72)発明者 デュケイン, ヴァウテル

ベルギー, ベー - 2 0 1 8 アントウェルペン, レムプラントストラート 27

(72)発明者 ステフェンス, クリストイアン

ベルギー, ベー - 9 0 0 0 ヘント, クーパーレ リンクス 653, ファクトリー オブ バイ  
オサイエンス エンジニアリング, シンバイオシー デパートメント オブ オーガニック ケミ  
ストリー

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開平08-132065(JP, A)

特開昭61-017408(JP, A)

特公昭52-039395(JP, B2)

特表2004-537490(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00 - 38/74、

C01B25/00 - 25/46